



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03246283 A
 (43) Date of publication of application: 01.11.1991

(51) Int. Cl. C07D261/08
 A01N 43/80

(21) Application number: 02040301
 (22) Date of filing: 21.02.1990

(71) Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP
 (72) Inventor: YAMADA MASAHIRO
 KOSUGI CHIKAKO
 TOMITA MASAYUKI
 FUJITA TOSHIO

(54) ISOXAZOLE DERIVATIVE AND INSECTICIDE
 CONTAINING THE DERIVATIVE AS ACTIVE
 COMPONENT

(57) Abstract:

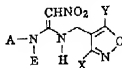
NEW MATERIAL: The compound of formula I (A is 1-4C alkyl; E is H or 1-4C alkyl; X is H or 1-6C alkyl; Y is 1-6C alkyl).

EXAMPLE: N-(3-methylisoxazol-4-yl)methyl-N',N'-dimethyl-2-nitro-1,1-ethenediamine.

USE: An insecticide.

PREPARATION: The objective compound can be produced by reacting a nitroethylene derivative of formula II (L is eliminable group such as alkylthio, alkylsulfinyl or Cl) with an isoxazole derivative of formula III usually in a solvent such as methylene chloride at 0-150°C.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio



I



II



III

公開特許公報(A) 平3-246283

Int. Cl.⁵

C 07 D 261/08
A 01 N 43/80

識別記号

1 0 1

序内整理番号

7624-4C
8930-4H

公開 平成3年(1991)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

発明の名称 イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とする殺虫剤

特 願 平2-40301

出 願 平2(1990)2月21日

発 明 者 山 田 昌 宏 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

発 明 者 小 杉 千 香 子 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

発 明 者 富 田 正 行 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

発 明 者 藤 田 稔 夫 京都府京都市左京区岩倉三宅町38-1

出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

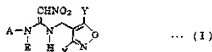
明 細 書

1. 発明の名称

イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とする殺虫剤

2. 特許請求の範囲

(I) 下記一般式(I)で表わされるイソオキサゾール誘導体。



(上記式中、AはC₁~C₄のアルキル基を表わし、Eは水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を表わし、Xは水素原子またはC₁~C₆のアルキル基を表わし、Yは水素原子またはC₁~C₆のアルキル基を表わす。)

(2) 請求項1に記載のイソオキサゾール誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

3. 発明の詳細な説明

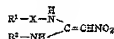
[産業上の利用分野]

本発明は、新規なイソオキサゾール誘導体及び

これを有効成分として含有する殺虫剤に関する。

[従来の技術]

特開昭59-65047号公報には下記一般式：

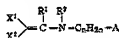



(上記式中、R¹は随時置換されたアリール又はヘテロアリール基を表わし、R²は随時アルコキシ又はシクロアルキル基で置換された直鎖、分岐鎖又は環式のアルキル又はアルケニル、或いは随時置換されたアリール又はヘテロアリール基を表わし、そしてXは随時アルキル置換されたメチレン又は化学結合を表わし、但しR¹はXが環結合を表わす場合にアリールではない)で示される化合物が循環系に影響する薬剤であり、特に止血圧症剤として有用であることが開示されている。しかしR¹のヘテロアリール基として開示されているのは、具体的には2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基のみであり、イソオキサゾール体については全く記載されていない。


一方、殺虫活性を有する複素環誘導体のなか

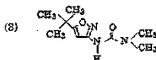
で、1-ニトロ-2, 2-ジアミノエチレン誘導体としては、特開昭64-70468号公報に、ピリジン誘導体としての1-ニトロ-2-ピリジニルメチルアミノエチレン誘導体が開示されている。

また、特開平2-171号公報には下記一般式



〔式中、 X^1 及び X^2 のうち1つは電子吸引基を、他は水素原子または電子吸引基を示し、 R^1 は窒素原子を介する基を、 R^2 は水素原子または炭素、窒素または酸素原子を介する基を示し、 n は0、1または2を、 A は複素環基または環状炭化水素基を示す。但し、 R^1 が $\text{g}-\text{N}-\text{ピロリジノエチルアミノ}$ でかつ R^2 が水素原子である時、 A は  または

 Hal (Hal はハロゲン原子を示す) で表わされる基を示す。〕で表わされる α -不飽和アミン類が殺虫、殺ダニ剤として開示されている。しかし A の複素環基としては、具体的にはピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、チアゾリル基のみであ



〔発明が解決しようとする課題〕

近年、殺虫剤の長年の使用により害虫に抵抗性が生じ、従来の殺虫剤による防除が困難となっている。例えば代表的殺虫剤である有機リン剤、カーバメート剤に対しては広く抵抗性害虫が発生し防除が困難となっている。また、近年注目されてきた合成ピレスロイド系殺虫剤に対しても抵抗性の発達が報告されている。一方、有機リン剤あるいはカーバメート剤のあるものは毒性が高く、またあるものは残留性により生態系を汚すためきわめて廃棄すべき状況となっている。従って、従来の殺虫剤に抵抗性を示す害虫に対しても低用量で優れた効果を示し、しかも低毒性かつ低残留性の新規な殺虫剤の開発が期待されている。

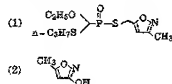
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、かかる状況に対処すべく鋭意研究を行った結果、優れた殺虫活性を有する新規な

り、イソオキサゾール体については、全く開示されていない。

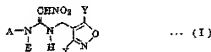
特開昭61-183271号公報には1-(イソオキサゾリルメチル)-2-(ニトロメチレン)イミダゾリジン類、1-(イソオキサゾリルメチル)-2-(ニトロメチレン)チトラヒドロピリミジン類等が開示されているが、これらはいずれも1, 3-ジアザ環状アルカン体である。

他のイソオキサゾール誘導体としては、例えば(1)有機リン殺虫剤 Zolapropos (例えば特開昭52-59156号公報等に記載) (2)農薬用殺菌剤 Hymexazol (例えば Chem. Pharm. Bull., 14, 1277 (1966) 等に記載) (3)除草剤 Isouron (例えば Jpn. Pestic. Inf., No. 37, P47 (1980) 等に記載) 等が知られている。それぞれの構造式を以下に示す。



イソオキサゾール誘導体を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、下記一般式(I)で表わされるイソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分として含有する殺虫剤に存する。



〔上記式中、 A は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わし、 E は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わし、 X は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わし、 Y は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わす。〕

以下、本発明を詳細に説明する。

上記一般式(I)において、 A または E で表わされる $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等の直鎖もしくは分枝鎖アルキル基が挙げられ、 X または Y で表わされる $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖もしくは分枝鎖アルキル基が挙げられる。

本発明においては、殺虫活性の点から、上記一般式(I)においてAがC₁~C₃のアルキル基を変わり、Eが水素原子またはC₁~C₃のアルキル基を変わり、Xが水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を変わり、Yが水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を変わり化合物が好ましい。

一般式(I)で示される本発明化合物を具体的に例示すると表-Iに示すものが挙げられるが、本発明化合物はこれらに限定されるものではない。

表-I



A	E	X	Y
CH ₃	H	H	H
C ₂ H ₅	H	H	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H
CH ₃	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H

A	E	X	Y
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	H
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
C ₂ H ₅	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H

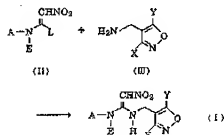
A	E	X	Y
CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅

A	B	X	Y
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	C_2H_5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	C_2H_5
CH_3	CH_3	H	C_2H_5
C_2H_5	CH_3	H	C_2H_5
C_2H_5	C_2H_5	H	C_2H_5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	H	C_2H_5
CH_3	H	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
C_2H_5	H	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
CH_3	CH_3	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
CH_3	H	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
CH_3	CH_3	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
CH_3	H	H	$i\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	CH_3	H	$i\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	H	H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	CH_3	H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
CH_3	CH_3	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
CH_3	H	CH_3	CH_3

A	B	X	Y
C_2H_5	H	CH_3	CH_3
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
CH_3	H	C_2H_5	CH_3
C_2H_5	H	C_2H_5	CH_3
CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3

次に、本発明化合物の製造方法について説明する。

一般式(I)で示されるイソオキサゾール誘導体は、例えば下記反応式に従って合成することができる。



(上記式中、A、B、X、Yは前記一般式(I)中で

定義した通りであり、Lはアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基または塩素原子等の脱離基を表わす)

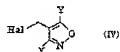
上記反応において好適に用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類及び水が挙げられる。

反応は、通常、0～150℃の温度範囲で行なわれる。

上記一般式(II)で表わされるニトロエチレン誘導体は、特開昭57-7478号公報記載の方法に従って容易に合成することができる。

また上記一般式(III)で表わされるイソオキサゾール誘導体は下記一般式(IV)で表わされるイソ

キサゾール誘導体から



(IV)式中X、Yは(III)式のX、Yと同義、Halはハロゲン原子を表わす。)

Dolépine 反応[例えば Synthèse, 161(1976)に記載]または Gabriel 合成[例えば J. Chem. Soc., 2848(1926)に記載]の方法で合成することができる。一般式(IV)で表わされる化合物のうち、一部は文献上公知の化合物であるが、それ以外の化合物については Zh. Obshch. Khim., 28, 2736(1958), Org. syn. Coll., vol. VI, P781(1988)に記載の方法あるいはそれに準じた方法で合成することができる。

[作用]

一般式(I)で示される化合物は下記の觸殺目、鱗翅目、半翅目、直翅目、双翅目等の昆虫に著しい防除活性を有するが勿論これらのみに限定されるものではない。

- 1 半翅目；セジロウンカ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシ等のアブラムシ類
- 2 鱗翅目；ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、コブノメイガ等
- 3 鞘翅目；アズキゾウムシ等
- 4 双翅目；イエバエ、ネツタイシマカ、アカイエカ等

一般式(I)で示される本発明の化合物を殺虫剤として使用する場合には単独で用いてもよいが、通常は従来の農薬と同様に補助剤を用いて乳剤、粉剤、水和剤、粒剤などの形態に製剤し、そのまま、あるいは希釈して使用する。補助剤としては、殺虫剤の製剤に用いられる通常のものが用いられる。例えばタルク、カオリン、珪藻土、粘剤、デンプンなどの固形担体、水、シクロヘキサノ、ベンゼン、キシレン、トルエン等の炭化水素

類、クロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類、エーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ケトン類、アルコール類、アセトニトリル等のニトリル類などの溶媒、その他公知の乳化剤、分散剤などの界面活性剤があげられる。

また、所望によっては他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、昆虫生育調整物質、植物生育調整物質などと混用または併用することも可能である。

製剤された殺虫剤中の有効成分濃度は、特に限定されるものではないが、通常、粉剤では0.1~20重量%好ましくは0.2~10重量%、水和剤は1~90重量%好ましくは10~80重量%、乳剤は1~90重量%好ましくは10~40重量%、粒剤では0.5~30重量%好ましくは1~10重量%の有効成分を含有する。

上記一般式(I)で示される化合物殺虫剤として使用する場合、通常活性成分が5~1000ppm、好ましくは10~500ppmの濃度範囲で使用する。

[実施例]

次に本発明化合物の製造例、製剤例及び試験例

によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

実施例1

N-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)メチル-N'-メチル-2-ニトロ-1,1-エテンジアミン

4-アミノメチル-5-メチルイソオキサゾール0.20g、N'-メチル-1-メチルチオ-2-ニトロエチンアミン 0.26g、水2mlの混合物を50°Cにて6.5時間加熱攪拌した。次にアセトン50mlを加え無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムで精製することにより表-2記載の化合物(No.3) 0.32gを得た。融点163-164°C(分解)

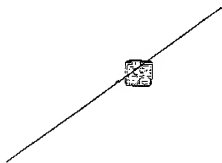
実施例2

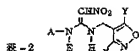
N-(3-メチルイソオキサゾール-4-イル)メチル-N',N'-ジメチル-2-ニトロ-1,1-エテンジアミン

4-アミノメチル-3-メチルイソオキサゾール1.12g、N,N'-ジメチル-1-メチルチオ-2-ニト

ロエチンアミン 1.61g、水5mlの混合物を50°Cにて3時間加熱攪拌した。次にアセトン60mlを加え溶媒を留去した。残渣をアセトニトリル100mlに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過後溶媒を留去し残渣をシリカゲルカラムで精製することにより表-2記載の化合物(No.2) 1.15gを得た。融点111-114°C。

同様に製造された本発明の代表的化合物を表-2に示す。





化合物No.	構 造				融点(m.p.)
	A	B	X	Y	
1	CH ₃	H	CH ₃	H	197-198°C(分解)
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	111-114°C
3	CH ₃	H	H	CH ₃	163-164°C(分解)
4	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	115-117°C(分解)
5	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	125-127.5°C
6	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	211-214°C(分解)
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	125-128°C

次に本発明化合物の製剤例を示す。尚、以下に「部」、「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

製剤例1：水和剤

含しておいたエチレングリコール8部、ソルゴールAC3032(東邦化学社、商標名)5部、キサンタンガム0.1部を水56.9部に良く混合分散させた。次にこのスラリー状混合物を、ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社)で湿式砕砕して、有効成分30%を含有するフロアブル剤を得た。

試験例1 トビイロウンカの幼虫に対する効果

製剤例1の処方に従って製剤された本発明化合物を含有する水和剤を農薬剤(ソルゴール3005X、東邦化学社)200ppmを含む水で希釈し、有効成分濃度が600ppmになるように調整した。直径2.5cm、高さ18cmのガラス円筒にトビイロウンカの3令幼虫5頭と稲苗を入れ、メッシュを貼ったキャップをかぶせ、上部から0.5ml/円筒となるように上記水溶液を散布し、25±1°Cの恒温室内に放置した。放虫5日後に各円筒内の生存虫数を調査し、下記の式にて死亡率を算出した。

$$\text{死亡率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{死虫数} + \text{生虫数}} \times 100$$

尚、各試験には20頭のトビイロウンカ3令幼虫を

表-2の本発明の化合物20部、カープレックス#80(塩野義薬品社、商標名)20部、クニライト201(クニミネ工業社、商標名)55部、高純アルコール硫酸エステル系界面活性剤ソルゴール8070(東邦化学社、商標名)5部を配合し、均一に混合粉砕して、有効成分20%を含有する水和剤を得た。

製剤例2：粉剤

表-2の本発明の化合物0.5部、クレー(日本タルク社製)94.3部、ホワイターボン5部、およびゾノプロピルアシッドホスフェート(PAP)0.2部を均一に混合粉砕して、0.5%粉剤を製造した。

製剤例3：乳剤

表-2の本発明の化合物20部を、カワカゾール(川崎化成社、商品名)32.5部、およびジメチルホルムアミド32.5部からなる混合溶媒に溶解させ、これにポリオキシエチレン系界面活性剤ソルゴール3005X(東邦化学社、商標名)15部を加えて、有効成分20%を含有する乳剤を得た。

製剤例4：フロアブル剤

表-2に記載の本発明化合物30部、あらかじめ混

併した。結果を表-3に示す。なお、表-3の各化合物No.は表-2中の化合物No.に対応する。

表-3

化合物No.	有効成分濃度(ppm)	死亡率(%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	100
無処理	—	0

試験例2 ツマグロヨコバイの幼虫に対する効果

製剤例1の処方に従って製剤された本発明化合物を含有する水和剤を農薬剤(ソルゴール3005X、東邦化学社)200ppmを含む水で希釈し、有効成分濃

度が所定の濃度になるように調製した。直径2.5cm、高さ18cmのガラス円筒にツマグロヨコバイの3令幼虫5頭と稲苗を入れ、メッシュを貼ったキャップをかぶせ、上部から0.5ml/円筒となるように上記水溶液を散布し、25±1℃の恒温室内に放置した。放虫4日後に各円筒内の生死虫数を調査し、下記の式にて死亡率を算出した。

$$\text{死亡率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{死虫数} + \text{生虫数}} \times 100$$

尚、各試験に供試した昆虫は20頭とする。結果を表-4に示す。なお、表-4の各化合物No.は表-2中の化合物No.に対応する。

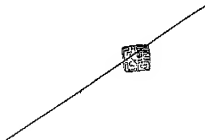
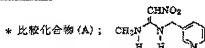


表-4

化合物 No.	有効成分濃度 (ppm)	死亡率 (%)
1	500	100
	12.5	100
2	500	100
	12.5	100
3	500	100
	12.5	100
4	500	100
	12.5	100
5	500	100
	12.5	100
6	500	100
7	500	100
比較化合物 (A)*	500	100
	12.5	20
無 処 理		0



特開平2-171号公報の実施例3(化合物3)

[発明の効果]

本発明の化合物は低用量でも優れた殺虫活性を有しており、その価値は高い。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)